

10 / 715,492

DERWENT-ACC-NO: 1975-36550W

DERWENT-WEEK: 197522

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Catalyst for waste gas waste water purifn - contains  
transition metal, alk earth metal, on clay mineral base

PATENT-ASSIGNEE: KATO T[KATOI]

PRIORITY-DATA: 1973JP-0006578 (January 16, 1973) , 1976JP-0111838 (October 2, 1972)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES
MAIN-IPC			
JP 49094591 A	September 7, 1974	N/A	000
N/A			
JP 79012431 B	May 23, 1979	N/A	000
N/A			

INT-CL (IPC): B01D053/34, B01J021/16 , B01J023/06 , B01J029/04

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 49094591A

BASIC-ABSTRACT:

The catalyst is made by mixing  $\geq 2$  of Ti, Zr, V, Ta, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sn, and their compds. with alk. earth metals or their compds., adding at least a clay mineral (e.g., allophane, mica, serpentine, chlorite, fluorite, kaolin, halloysite, vermiculite), and firing the resulting mixt. at  $>1200$  degrees. The catalyst has improved mech. strength, durability, and chem. resistance and is useful for purifn. of waste gas contg. NOx, S oxides, CO, H2S, and hydrocarbons and also removal of heavy metals from waste water as well as redn. of COD and BOD.

In an example, a mixt., contg. MgCO<sub>3</sub> 1014, CaCO<sub>3</sub> 356, MnCO<sub>3</sub> 162, CrCO<sub>3</sub> 1870, and chloride 250 g, was fired at 1200-1300 degrees, mixed with a carbonaceous material as catalyst support at a 1:9 ratio, and moulded to obtain catalyst having tensile and compressive strengths of 274-379 and 2850-3260 kg/cm<sup>2</sup>, resp. With the catalyst, (SO<sub>2</sub>, NOx, H<sub>2</sub>S, and CO were removed from hot waste gs (200 degrees) at rates of 96.7-99.9, 94.8-99.9, 97.1-99.9, and 98.2-99.8%, resp. and also  $>95.2\%$  heavy metals (e.g., Pb, Cd, Cu, Mn) from waste water.

TITLE-TERMS: CATALYST WASTE GAS WASTE WATER CONTAIN TRANSITION METAL EARTH  
METAL CLAY MINERAL BASE

DERWENT-CLASS: D15 E36 J01

CPI-CODES: D04-B02; D09-B; E31-F01; E31-H; E31-N04; E31-P02; E34-D; E35;  
J01-D01; J01-E02; J04-A02;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 \*01\*

Fragmentation Code

A256 A422 A424 A425 A428 A430 A423 A546 A678 A940  
C730 C108 C803 C802 C807 C805 C804 C801 C550 A204  
A238 A212 A220 A350 A400 A426 A427 A429 A500 A600  
N160 Q231 Q437 Q421 M740 M750 M411 M417 M424 M902

Chemical Indexing M3 \*02\*

Fragmentation Code

C800 C730 C101 C108 C116 C107 C106 C216 C316 C307  
C803 C806 C802 C807 C805 C804 C801 C520 C540 C550  
N160 Q231 Q437 M740 M750 M411 M417 M424 M902

Chemical Indexing M3 \*03\*

Fragmentation Code

A111 A940 C730 C108 C100 C803 C806 C802 C807 C805  
C804 B720 C801 B831 A212 A220 A313 A426 B114 C009  
B701 B712 N160 Q231 Q437 Q423 M740 M750 M411 M417  
M424 M902



## 2000円 特 許 願

昭和48年1月16日

特許庁長官 三宅 幸夫 殿

### 1. 発明の名称

排ガス若しくは排水浄化用触媒の製造法

### 2. 発明者の住所氏名

特許出願人と同じ

(ほか2名)

### 3. 特許出願人の住所氏名

岐阜県多治見市 虎溪山町2丁目66の3  
加藤 俊 弥

(ほか2名)

### 4. 代理人の住所氏名

東京都港区新橋2丁目16番1 ニュー新橋ビル7階 703  
電話(03)781111(代)  
1874 弁護士 北 村 亨 吉  
6003 弁護士 北 村 欣 一 (ほか2名)

## 明 細 書

### 1. 発明の名称

排ガス若しくは排水浄化用触媒の製造法

### 2. 特許請求の範囲

チタン、ジルコニウム、バナジウム、タンタル、クロム、モリブデン、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、スズの群から選択された2種以上の金属或はその化合物にアルカリ土類金属から選択された少なくとも1種以上の金属或はその化合物を混合し、アロフエン族、蛇紋石族、雲母族、緑泥石、フツ石、カオリン族ハロイサイト族或はパーミキュライト族の群から選択された少なくとも1種以上の粘土鉱物を加えて1800℃以上で焼成することを特徴とする排ガス若しくは排水浄化用触媒の製造法。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は工業排ガス或は自動車排ガス等に含まれる硫黄化合物、窒素化合物、一酸化炭素、炭化水素化合物、硫化水素等の有害成分を酸化又は還元して除去すると共に工業排液等に含ま

## ① 日本国特許庁

# 公開特許公報

⑪特開昭 49-94591

⑬公開日 昭49.(1974)9.7

⑫特願昭 48-6578

⑭出願日 昭48.(1973)1.16

審査請求 有 (全9頁)

庁内整理番号

⑫日本分類

7308 4A

139G3

7308 4A

139G32

6514 4A

139G11

6514 4A

139G112

6514 4A

139G113

6514 4A

139A11

6328 4A

139A21

れる水銀、カドミウム等の重金属化合物の除去及びBOD、CODを低下させる触媒の製造法に関する。

従来自動車の排ガスに含まれる一酸化炭素、炭化水素および、部分酸化炭化水素等の可燃性物質を接触的に酸化する触媒として、(1)酸化銅、(2)酸化銅、(3)酸化カルシウム、酸化アンチモン、酸化タンタル、酸化トリウムから選択される少なくとも1種の金属酸化物および、(4)粘土類より成るもの(特公昭47-11722号公報参照)や酸化銅、酸化銅および粘土より成る或は酸化銅、酸化銅、酸化クロム及び粘土類より成るもの(特公昭47-7763号公報参照)が提案されている。しかしながら、これらの公知の排ガス酸化触媒は一酸化炭素等の可燃性物質に対するもので、後に詳述するように窒素化合物、硫化水素、アンモニア類等には殆んど浄化効果がなく硫黄化合物、一酸化炭素、アルデヒド、ケトン、メルカプタン等の炭化水素に対する浄化効果は満足すべきものではなかつた。

本発明は、かゝる欠点を除去し、一酸化炭素等の可燃性物質のみならず、窒素酸化物、硫化水素、アンモニア、アルデヒド、ケトン、メルカプタン等の炭化水素化合物の有害成分を浄化することができると共に工業排水等に含まれる水銀、カドミウム等の重金属イオン等を浄化することができる触媒の耐薬品性、耐久性のある排ガス或は排水浄化用触媒を提供しようとするものでチタン、ジルコニウム、バナジウム、タンタル、クロム、モリブデン、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、スズの群から選択された2種以上の金属或はその化合物にアルカリ土類金属から選択された少なくとも1種以上の金属或はその化合物を混合しアロフェン族、蛇紋石族、雲母族、緑泥石、フツ石、カオリン族、ハロイサイト族或はパーミキュライト族の群から選択された少なくとも1種以上の粘土鉱物を加えて1200℃以上で焼成することを特徴とする。

本発明で原料として使用されるチタン、ジルコ

ニウム、バナジウム、タンタル、クロム、モリブデン、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、スズの群から選択された2種以上の金属或はその化合物にアルカリ土類金属から選択された少なくとも1種以上の金属或はその化合物を混合しアロフェン族、蛇紋石族、雲母族、緑泥石、フツ石、カオリン族、ハロイサイト族或はパーミキュライト族の群から選択された少なくとも1種以上の粘土鉱物を加えて1200℃以上で焼成することを特徴とする。

ルカリ性を向上させる働きを行うものである。本発明で使用される粘土鉱物はアロフェン族、蛇紋石族、雲母族、緑泥石、フツ石、カオリン族、ハロイサイト族或はパーミキュライト族に属するものであるが、カオリン族、ハロイサイト族のうち、これらの鉱物層の上層、所謂ハネ土或は雲母長石、ケイ石、輝石等の不純物を含有するものでカオリナイト或はハロイサイトの結晶の小さいものが好しく又アロフェン族、蛇紋石族、モンモリロナイト族、雲母族、緑泥石族、フツ石含有鉱物の粘土は表面上アルミニウムの位置の一部マグネシウムイオンで置換したものが多く、これに類似するマグネシウムを含有する滑石、カン青石、フォルスチライトに例示される鉱物も使用することができる。これらの粘土鉱物は1200℃以上で焼成することによりコーデライト或はムライト、又はアルカリ土類金属とこれらの粘土鉱物によりステアタイト、フォルスチライト、コーデライト等を生成し触媒金属を焼結し機械的強度、耐久性を増す働きを行う。

特開 昭49- 94591(2)

ニウム、バナジウム、タンタル、クロム、モリブデン、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、スズの群から選択された2種以上の金属或はその化合物とは単体の金属或はその酸化物若しくは焼成により酸化物となり得る水酸化物、塩基性炭酸塩、酢酸塩等により例示される化合物であつて焼成した際一般式  $XO \cdot Y_2O_3$  (但しXは二価の金属、Yは三価の金属を示す) になるべく配合するのが好しく、スピネル結晶構造若しくはデファイクトスピネル結晶構造を組成することを促進する配合が好しい。

アルカリ土類金属から選択された少なくとも1種以上の金属或はその化合物とはベリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムの金属又はその酸化物若しくは焼成した際酸化物となり得る水酸化物、炭酸塩等により例示されるもので、前記一般式  $XO \cdot Y_2O_3$  の二価の金属Xとして配合してもよく、又各別に配合してもよく、このアルカリ土類金属を加えることによつて本発明の触媒の耐薬品性のうち耐ア

ルカリ性を向上させる働きを行うものである。本発明で使用される粘土鉱物はアロフェン族、蛇紋石族、雲母族、緑泥石、フツ石、カオリン族、ハロイサイト族或はパーミキュライト族に属するものであるが、カオリン族、ハロイサイト族のうち、これらの鉱物層の上層、所謂ハネ土或は雲母長石、ケイ石、輝石等の不純物を含有するものでカオリナイト或はハロイサイトの結晶の小さいものが好しく又アロフェン族、蛇紋石族、モンモリロナイト族、雲母族、緑泥石族、フツ石含有鉱物の粘土は表面上アルミニウムの位置の一部マグネシウムイオンで置換したものが多く、これに類似するマグネシウムを含有する滑石、カン青石、フォルスチライトに例示される鉱物も使用することができる。これらの粘土鉱物は1200℃以上で焼成することによりコーデライト或はムライト、又はアルカリ土類金属とこれらの粘土鉱物によりステアタイト、フォルスチライト、コーデライト等を生成し触媒金属を焼結し機械的強度、耐久性を増す働きを行う。

しかして、本発明は前記諸原料を十分に混合し1200℃以上で焼成し一酸化炭素等の可燃性物質のみならず窒素酸化物、硫化水素、アンモニア、アルデヒド、ケトン、メルカプタン等の炭化水素化合物を浄化することができると共に工業排水等に含まれる水銀、カドミウム等の、重金属イオン等を浄化できるもので耐薬品性、耐久性のある排ガス或は排水浄化用触媒を製造するものであるが、その焼成条件は空気過剰、不活性ガス存在下或は一酸化炭素ガス存在下の何れの雰囲気であつてもよい。焼成温度を1200℃以上とする理由は試験I及びIIの結晶の通り1200℃以下により焼成したものとはその浄化効果、浄化持続時間、耐薬品性について、その効果が著しく相違することにある。

(試験I)

0.5MgO, 0.20uO, 0.1MnO, 0.2NiO,  $0.1Cr_2O_3$  のモル比配合に焼成した際なるように各々の水酸化物を調整し緑泥石含有鉱物粉末25%重量を加えて混合し400℃、1000℃、1200℃、1300℃

で焼成した触媒を10%重量の活性炭を担体として製したものの浄化率は次の通り。

試験焼成温度 被浄化ガス	400℃	1000℃	1200℃	1300℃
排ガス(200℃)中の 硫黄酸化物	60.2%	75.8%	98.9%	99.9%
窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )	11.5	14.6	97.2	98.6
全 上( $\text{NO}$ )	7.3	12.4	96.6	98.5
全 上( $\text{NO}_2$ )	4.8	12.4	95.3	98.5
硫化水素	14.5	15.7	97.1	99.2
一酸化炭素	18.8	25.6	98.3	99.7
排ガス(80℃)中の 硫黄酸化物	26.1	32.3	97.2	98.8
窒素酸化物 ( $\text{NO}_2$ , $\text{NO}$ , $\text{NO}_x$ )	3.2	15.7	94.6	95.8
硫化水素	3.2	4.7	96.8	97.0
一酸化炭素	10.4	12.9	97.5	98.4
※空気中(常温)の 硫黄酸化物	9.8	13.4	99.4	99.7
窒素酸化物 ( $\text{NO}_2$ , $\text{NO}$ , $\text{NO}_x$ )	1.8	7.4	99.0	99.4
一酸化炭素	8.6	13.5	97.8	99.1

#### (試験II)

試験Iで使用した400℃、1000℃、1200℃、1300℃で焼成した触媒の浄化持続時間、耐毒性、耐アルカリ性を比較すれば次の通りであった。

試験焼成温度	400℃	1000℃	1200℃	1300℃
浄化持続時間	500時間	900時間	※1年以上	※1年以上
35%硫酸による減少率	27%	12%	1%以下	1%以下
18%水酸化ナトリウムによる減少率	31%	19%	1%以下	1%以下

※ 但1年以上とは試験を1年間で打切った結果である。

#### 触媒担体の

本発明に係る触媒担体である炭素材、アルミナ、ケイソウ土と加えて成形するか或は本発明の諸原料と製造の段階で前記触媒担体を混合して焼成して使用することもできる。

本発明の実施例を示せば次の通りである。

#### 実施例1

0.5MgO, 0.2CaO, 0.1MnO, 0.2NiO,  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$

試験焼成温度 被浄化ガス	400℃	1000℃	1200℃	1300℃
排ガス中の アルデヒド類	28.3%	34.2%	98.9%	99.6%
ケトン類	26.7	30.0	98.7	99.5
メルカプタン類	22.3	28.0	97.9	99.9
アンモニア	10.5	27.8	93.4	96.0
二硫化炭素	3.6	8.2	74.5	83.4

※ 排ガス(200℃)の場合の2倍の触媒量を使用した。

試験焼成温度 被浄化成分	400℃	1000℃	1200℃	1300℃
工場排水中の BOD	22.2	28.8	96.7	99.8
COD	20.4	25.7	97.6	99.8
水銀	5.2	7.8	97.0	98.6
フェノール	15.2	18.2	77.0	78.3
鉛イオン	19.3	21.6	96.4	98.7
銅イオン	17.4	20.3	95.8	98.4
マンガンイオン	17.0	26.4	98.1	99.0
色相	27.9	29.5	99.9	99.9

のモル比配合になるように炭酸マグネシウム1014g、炭酸カルシウム356g、炭酸マンガンを162g及び炭酸クロム1870gを割合し、緑泥石等鉱物粉末250gを加えて十分に混合して空気中の雰囲気中で1200℃乃至1300℃に加熱して製した触媒本体に炭素材粉末の触媒担体を1:9の割合に混合し所定の形に成形した。

#### 実施例2

0.10CaO, 0.35FeO, 0.7NiO,  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ のモル比配合になるように塩化カルシウム197g、塩化第一鉄(無水)528g、塩化ニッケル(第1)1211g及び塩化コバルト(第1)1730gを割合しよく混合して20%重量濃度の水溶液となし別にアロフエン含有鉱物粉末を触媒担体である炭素材粉末に対して10% (重量) 混合して球状又は円筒状に成形したものを含浸させ、乾燥後1200℃乃至1250℃に空気を遮断し若しくは窒素ガス気流中で焼成し製した。

#### 実施例3

0.3BaO, 0.2MnO, 0.28NiO, 0.30CoO,  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$

のモル比配合となるように酸化バリウム 459.0 g、一酸化マンガン 141.8 g、酸化銅 262.4 g 及び酸化クロム 152.0 g を調合し充分に混合した後蛇紋石含有鉱物粉末を 1100 g を加えて再度混合し 1300°C で酸素を遮断するか又はアルゴンガス雰囲気中で加熱して放冷し炉から取出して粉末とした。この後これに炭素材粉末との比を 15 : 85 の重量比に混合し、更に所定に成形し水蒸気を伴う加熱を 900°C において行い成形した。

## 実施例 4

0.2 MgO, 0.3 CaO, 0.1 MnO, 0.6 FeO,  $0.7 \text{Cr}_2\text{O}_3$  のモル比配合となるようにマグネシア 80.3 g、炭酸カルシウム 851.5 g、水酸化マンガン 80.9 g、水酸化鉄 539.4 g 及び酸化クロム 152.0 g にフッ石含有鉱物 800 g を加えて混合し 1200°C 乃至 1300°C で空気雰囲気中で焼成した。これを粉末となしこれに炭素材を 3 : 97 の重量比を加え所定に成形して、そのままの状態或は空気を遮断して 850°C で加熱して成形した。

ツケル 348.1 g を加えて混合し、更にマグネシア 180 g、石灰 180 g を加えて再度混合しこれにバーキユナイト含有鉱物を上記混合物に対して 35% (重量) 加えて 1250°C 乃至 1400°C に空気中で焼成し製し得た。これに炭素材を上記触媒に対して 1 : 9 の重量比に加えて成形した。

## 実施例 7

0.3 MnO, 0.5 NiO, 0.2 CuO,  $0.7 \text{Cr}_2\text{O}_3$  のモル比配合になるように水酸化マンガン 255.2 g、炭酸ニッケル 578.6 g、水酸化銅 19.4 g 及び酸化クロム 152.0 g を調合し、更に酸化バリウム 12.5 g と酸化ストロンチウム 12.5 g を加えて混合し、これにセリサイトを 37.5 g を加えて混合し、任意の形状に成形したものを空気中で 1200°C 乃至 1350°C に加熱して触媒本体を製した。これに炭素材粉末と 8 : 92 の重量比で混合し所定の円筒形状若しくは球形状に成形した。

## 実施例 8

## 実施例 5

0.2 BiO, 0.2 ZrO, 0.3 MoO, 0.2 ZnO, 0.1 TiO, 0.5  $\text{Os}_2\text{O}_3$ , 0.5  $\text{Or}_2\text{O}_3$  のモル比配合になるように酸化バリウム 50.04 g、酸化ジルコニウム 214.4 g、酸化モリブデン 335.85 g、酸化亜鉛 162.76 g、酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) 84.87 g 及び炭酸コバルト 1493.1 g と酸化クロム 76.0 g とを充分に混合し、これにカオリナイトとハロイサイトの混合した含有鉱物にして耐火度 8 K 34 マイナス以下の粘土 1100 g を加えて再度混合し 1250°C 乃至 1350°C の空気中で焼成した。これに炭素材を製し得た触媒に対して 12 : 88 の比に加え、よく混合して成形した。

尚、水蒸気の存在下で 800°C 乃至 900°C に賦活加熱して炭素材を活性炭に使用してもよい。

## 実施例 6

0.4 (0.3 MnO, 0.7 FeO) 0.5 CuO, 0.3 SnO, 0.7  $\text{Or}_2\text{O}_3$ , 0.3  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  のモル比配合になるように酸化マンガン 85.08 g、炭酸鉄 413.3 g、炭酸銅 362.67 g 及び酸化銅 414.1 g、酸化ニ

0.2 TiO, 0.6 NiO, 0.2 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,  $0.7 \text{Cr}_2\text{O}_3$  のモル比配合になるように酸化チタン 182.7 g、五酸化バナジン 120.8 g、炭酸ニッケル 237.5 g 及び三酸化コバルト 165.9 g を調合し、更にフロマイト粉末 170 g を加えてよく混合し任意形状にして 1250°C 乃至 1300°C で窒素ガス気流中で焼成した。更に炭素材粉末を重量比で 2 : 98 の割合で混合し所定形状に成形した。

この際更に水蒸気の存在下に 700°C 乃至 900°C で炭素材の賦活化することも同時に試みた。

## 実施例 9

0.2 MgO, 0.1 CaO, 0.1 MoO,  $\sqrt{0.3 \text{CuO}, 0.7 \text{Fe}_2\text{O}_3}$  のモル比配合になるように炭酸マグネシウム 574.3 g、炭酸カルシウム 10.1 g、酸化モリブデン 111.95 g、水酸化マンガン 245.9 g、酸化銅 238.8 g 及びベニザラ 159.7 g を調合しこれにハロイサイトとイライト含有鉱物粉末 150 g を加えて再度混合し 1300°C 乃至 1450°C の空気中で焼成して製し得た。これに炭素材粉末を 0.5 : 99.5 の重量比で混合し、所定の

61

形状に成形した後水蒸気の存在下の800℃乃至900℃で加熱して製品とした。

#### 実施例 10

0.4MgO, 0.5NiO, 0.1MnO,  $0r_2O_3$  のモル比配合になるようにマグネシア161.2g、水酸化ニッケル463.1g、炭酸マンガン114.9g及び酸化クロム152.0gを調合し、更に緑泥石含有鉱物粉末1400gを加えて十分に混合し空気中若しくは窒素ガス中の1200℃乃至1350℃で焼成し触媒本体を製した。この触媒本体と炭素材粉末との重量比を2:9.5として混合し所定の円筒形状或は球形状に成形し通常の活性炭製造条件下で水蒸気試活と加熱を行ない製品とした。

#### 実施例 11

0.30Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.7NiO, 0.5Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.50r<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のモル比配合となるように石灰168.2g、酸化ニッケル522.9g、ベニガラ798.5g及び酸化クロム76.0gを調合し更に酸化銅7.95gと酸化亜鉛81.4g並に酸化コバルト16.89gを加えて混合し、これにカオリナイト含有鉱物粉末

賦活化して製品とした。

#### 実施例 13

実施例 1 で製し得た触媒本体の炭素材の代りにケイソウ土粉末を加えて混合し、水及びOMOを加えて所定の形状に成形し強度を得る目的で700℃乃至1100℃に加熱して製品とした。

#### 実施例 14

実施例 2 の触媒本体の原料調合物に炭素材に代えてアルミナを用いて1280℃乃至1700℃で焼成し製品とした。

#### 実施例 15

実施例 4 を製し得た触媒本体と、これの触媒担体として用いた炭素材に代えてアルミナを加えリグニンスルホン酸ソーダの活性剤並にOMOを大々全体の5%重量を加え更に水分8%重量を加えて1280℃乃至1780℃の空气中で焼成して製し得た。尚、アルミナに20%重量の炭酸ソーダを加えて加熱しアルミナをガンマーアルミナとなすことも試みた。

#### 実施例 16

2600gを加えて再度混合して空气中1200℃乃至1470℃で焼成し触媒本体を製し得た。

これに炭素材粉末を触媒本体に対して5:9.5の重量比で加え、通常の活性炭の製造条件下で賦活し製品とした。

#### 実施例 12

0.5MgO, 0.20Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.1TiO<sub>2</sub>, 0.2NiO, 0.6Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.2Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.60r<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のモル比配合となるようにマグネシア201.5g、炭酸銅244.5g、酸化チタン95.9g、水酸化ニッケル175.3g、二酸化マンガン7.0g、ベニガラ312.4g及び酸化クロム13.68gを調合し更にマグネシア120.9gと酸化クロム30.4gとを加えて混合し次に炭酸ソーダ100gと緑泥石含有粉末700gを加えて混合して1200℃乃至1350℃の空气中で加熱して触媒本体を製し得た。

こゝでアルカリ金属化合物である炭酸ソーダを加えたのは溶解剤として加えたものである。

上記の触媒本体に対して炭素材粉末を5:9.5の重量比で加え、通常の活性炭製造の条件下で

実施例 4 の触媒本体の原料調合物に炭素材に代えてカオリン含有粘土粉末を加え更に水分を粘土粉末に対して20乃至25%加えて円筒形状或は球形状に成形し1280℃乃至1470℃に焼成して製し得た。

#### 実施例 17

実施例 6 の触媒本体の原料調合物にバーキュライトに代えてフッ石含有鉱物を加え、その重量比を5:9.5となしフッ石含有鉱物の18乃至23%の水分を加えて所定の形状に成形し1230℃乃至1370℃で焼成し製し得た。

#### 実施例 18

実施例 7 の触媒本体の原料調合物に炭素材に代えて頁岩粘土を加えると共に10乃至21%の水分を加えて所定の形状に成形し1200℃乃至1350℃で焼成して製し得た。

#### 実施例 19

クロム酸鉄( $FeO \cdot 0r_2O_3$ )1500g、カーノタイト酸( $K(UO_2)(VO_4)$ )50g、タンタライト粉末( $FeTaO_3$ )70g、酸化ニッケル60gを粉末に

して混合し更にフロマイト微粉末300g、礫  
泥石含有微物粉末400gを加えて再度混合し  
て1200℃乃至1350℃の空気存在下で焼成し  
触媒本体を製し得た。これに炭素材粉末を1:9  
の重量で加えて成形し製品とした。

#### 実施例 20

モリブデン酸アンモン500g、タングステン  
酸カリウム100g、炭酸ニッケル100g、  
磁鉄微粉末700g、石灰石粉末200gを加  
え、更にカオリン500gを添加して充分に混  
合し低火威で焼結を良好とするため、ソーダ灰  
20gを加えて更に混合し1200℃乃至1270  
℃で焼成し製し得た。これに炭素材を9:91  
の重量比に混合し成形して製品とした。

以上の実施例1乃至19において、一般式  
 $XO \cdot YO_2$  (但Xは二価の金属、Yは三価の金  
属を示す) のモル比配合に各金属化合物を調合  
してあるが該モル比配合に限定されるものでは  
なく実施例20の如く任意な配合であつてもよ  
い。但、任意な配合の場合には浄化効果が全体

的に5乃至10%低下しかつ耐アルカリ性を劣  
化し触媒の耐久性を低下させるが産業上の使用に  
は充分に有効なものが得られる。

更に次の実施例で示す通りマンガン化合物及び  
若しくは鉄化合物が多量に含まれる場合には焼  
成温度は50℃ほど低温であつても同一効率を  
有する触媒が得られる。

#### 実施例 21

$0.2MgO$ ,  $1.8MnO$ ,  $0.1NiO$ ,  $0.10CuO$ ,  $0.05Fe_2O_3$   
のモル比配合になるようにマグネシア806g、  
炭酸マンガン2157.4g、水酸化ニッケル981  
g、酸化銅72.5g及び酸化クロム1520gを調  
合し、これに礫泥石含有微物粉末1000gを加  
えて混合したのも1150℃の空気存在下におい  
て焼成し触媒本体を製した。

#### 実施例 22

$0.2MgO$ ,  $0.5MnO$ ,  $2.0Fe_2O_3$ ,  $0.05NiO$ ,  $0.02$   
 $0.00CuO$ ,  $0.05ZnO$ ,  $0.50Cr_2O_3$  のモル比配合にな  
るようにマグネシア806g、炭酸マンガン  
712.1g、水酸化鉄1811.9g、酸化ニッケル

57.4g、酸化銅15.9g、重鉛華24.4g、酸化  
コバルト37.5g、酸化クロム760gを調合  
しフツ石含有微物粉末を1000g加えて混合し  
空気存在下に於て1150℃で焼成し触媒本体を製  
し得た。

尚、実施例21及び22ともに夫々触媒本体に  
対して重量比で1:9の割合で炭素材粉末を加  
え、通常の活性炭の製造法の条件下で水蒸気吸  
着するため800℃乃至850℃で加熱して製  
品とした。

次に上記実施例により得られた本発明に係る触  
媒の酸、若しくはアルカリに対する耐久性を示  
す。

本発明及び 比較例	50%硫酸におけ る減少量ppm	20%硝酸におけ る減少量ppm	15%カセイソー ダにおける減少量ppm
実施例1	0.01	0.03	0.1
2	0.08	0.04	0.2
3	0.02	0.03	0.1
4	0.01	0.02	0.8
5	0.01	0.01	0.6
6	0.02	0.04	0.7
7	0.03	0.05	0.1
8	0.04	0.05	0.2
9	0.07	0.06	0.2
10	0.08	0.02	0.2
11	0.02	0.03	0.4
12	0.08	0.03	0.5
13	0.04	0.04	2.5
14	0.02	0.05	2.0
15	0.03	0.07	0.8
16	0.04	0.07	0.9
17	0.05	0.04	0.2
18	0.01	0.01	0.3
実施例1に アルカリ土壌の 吸着性の 実施例3に アルカリ土壌の 吸着性の	1.5	4.5	23.8
	0.9	5.2	34.2

但夫々の酸、アルカリに24時間浸漬したときの減量を示す。



次に本発明に係る触媒の機械的強度試験結果を示す。

本発明及び比較例	圧縮強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	引張強度 (kg/cm <sup>2</sup> )
実施例1~18	2850~3250	274~379
13	2980	270
14	2860	250
15	2230	230
16	2340	240
17	2250	190
18	2180	180
銅触媒	200	16
マンガン触媒	280	19

但、実施例は触媒本体のみについての試験結果である。

次に本発明に係る触媒の耐摩耗性についてラトラー法による試験結果を示す。

本発明品及び比較例	減量 (%)
実施例1~18	0.8~0.9%
銅触媒	32.4%
マンガン触媒	21.2%
活性炭	23.6%

浄化対象有害成分	実施例1~20	比較例1	比較例2	比較例3
排ガス(200℃)中の硫黄酸化物	92.7~92.9%	10.5%	10.3%	10.8%
窒素酸化物(NO, NO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> )	94.8~92.9	ほとんど不可	ほとんど不可	ほとんど不可
硫化水素	97.1~92.9	3.4	1.8	1.0
一酸化炭素	92.2~92.8	20.5	15.2	13.4
空気中(常温)の硫黄酸化物	92.2~92.9	0.3	0.3	0.3
窒素酸化物(NO, NO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> )	92.0~92.9	ほとんど不可	ほとんど不可	ほとんど不可
アルデヒド類	92.0~92.9	0.7	0.6	0.6
ケトン類	92.8~92.9	0.4	0.4	0.3
メルカプタン類	92.7~92.4	0.2	0.2	0.2
アンモニア	92.0~92.8	ほとんど不可	ほとんど不可	ほとんど不可
二硫化炭素	73.6~82.2	ほとんど不可	ほとんど不可	ほとんど不可
排水中のBOD	92.1~92.9	0	0	0
COD	97.1~92.1	0	0	0
水銀イオン	96.4~92.0	0	0	0
フェノール	75.2~78.8	0	0	0
鉛イオン	92.8~92.9	0	0	0
カドミウムイオン	92.8~92.9	0	0	0
銅イオン	92.2~92.9	0	0	0
マンガンイオン	97.8~92.9	0	0	0
色相	92.8~92.9	0	0	0

但、実施例は触媒本体のみについての試験結果である。

次に本発明の排ガス中の有害成分及び排水中の重金属、フェノール等の有害成分の浄化効果を前記の本発明類似の公知の触媒と比較して示す。

(比較例1)

特公昭47-11722号公報記載の酸化銅、酸化錳、酸化カルシウムと粘土を1000℃で焼成したもの

(比較例2)

同様に酸化錳、酸化銅、酸化チタンと粘土を1000℃で焼成したもの

(比較例3)

同様に酸化錳、酸化銅、酸化カルシウム、酸化アンチモンと粘土を1000℃で焼成したもの(但、触媒担体を含まないものを使用した。)

本発明に係る触媒は排ガス又は排水の有害成分を酸化し触媒担体により吸着を行つて浄化するものであるが、窒素酸化物にあつては水素、一酸化炭素、メタン等の還元性を有するガス存在下において還元触媒の作用をなし、窒素酸化物を窒素まで還元し浄化作用をなす。その結果を示せば次の通りである。

本発明品及び比較例	実施例1 焼成温度 1200℃	実施例1 焼成温度 1300℃	比較例1	比較例2	比較例3
還元率	95.8	92.0	ほとんど不可	ほとんど不可	ほとんど不可

尚、本発明に係る触媒が酸化触媒として作用するとき、空気或は酸素の存在と微量の水分の存在が特に良好な効果をもたらす、接触時間を短縮させる。又、浄化作用は常温から500℃付近まで著しい差のない効果を示し触媒担体を炭素材とするときは特に80℃乃至210℃の温度範囲が良好の効果を示し、接触時間が1秒以下であつても有効に作用する。

本発明において触媒本体の原料調合物に実施例12、実施例19並びに実施例20が示すように

アルカリ金属を含む場合であつても本発明の目的を害するものではなく、次に示す通り二硫化炭素の浄化率を向上させるものである。

触媒 被浄化物	実施例 1	実施例 1 の触媒本体原料調合物 に炭酸ソーダ (10%) 加えるもめ
排ガス中の 二硫化炭素	75.4%	84.5%
空気中の 二硫化炭素	78.8	87.3

本発明によるとは、チタン、ジルコニウム、バナジウム、タンタル、クロム、モリブデン、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、スズの群から選択された 2 種以上の金属或はその化合物にアルカリ土類金属から選択された少くとも 1 種以上の金属或はその化合物を混合し、アロフェン族、蛇紋石族、雲母族、緑泥石族、フツ石、カオリン族、ヘロイサイト族、或はパーミキュライト族の群から選択された少くとも 1 種以上の粘土鉱物を加えて 1200℃ 以上で焼成することにより、排ガス中に含有される硫酸化合物、窒素化合物、硫化水素、一酸化炭素、アル

特開 昭 49- 94591 (8)

デヒド類、ケトン類、メルカプタン類等の炭化水素化合物、アンモニア、二硫化水素等の各種有害ガスを除去できると共に、排水に含有される BOD、COD を低下させ、かつ水銀、鉛、銅、マンガン等の金属イオンを除去でき、排ガス中にあるのは常温から比較的高温まで有効に浄化作用を行い得る機械的強度、耐薬品性並に耐久性のある有害成分浄化用触媒が得られる効果がある。

特許出願人 加藤 俊 弥  
全 権 垣 甲子郎  
全 権 木 清之助  
代理人 北 村 欣 一  
外 3 名

#### 6. 添付書類の目録

(1) 明 細 書	1 通
(2) 図 面	1 通
(3) 願 書 副 本	1 通
(4) 委 任 状	1 通
(5) 出願書在請求書	1 通

#### 7. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

##### (1) 発明者の住所氏名

トヨタ市  
愛知県愛知郡豊明町ゆたか台 18 の 1  
権 垣 甲子郎  
フルイナ市緑区鳴海町字権垣 57 番地の 143  
権 木 清之助

##### (2) 特許出願人の住所氏名

トヨタ市  
愛知県愛知郡豊明町ゆたか台 18 の 1  
権 垣 甲子郎  
フルイナ市緑区鳴海町字権垣 57 番地の 143  
権 木 清之助

##### (3) 代理人の住所氏名

東京都港区新橋 2 丁目 16 番 1 ニュー新橋ビル 703  
6002 弁護士 北 村 欣 一  
6432 弁護士 北 村 和 男  
7067 弁護士 鎌 田 薫  
7859 弁護士 鈴木 栄 祐

### 手 続 補 正 書 (方式)

昭和 48 年 6 月 28 日

特許庁長官 三 宅 幸 夫 殿

#### 1. 事件の表示

特開 昭 48- 6578 号

#### 1. 発明の名称

排ガス若しくは排水浄化用触媒の製造法

#### 1. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

加藤俊弥 権垣甲子郎 権木清之助

#### 1. 代 理 人

東京都港区新橋 2 丁目 16 番 1 ニュー新橋ビル 703

電話 503-7811 番 (代)

6002 弁護士 北 村 欣 一  
(ほか 3 名)

#### 1. 補正命令の日付

昭和 年 月 日

特 許 庁

1 補正の対象

願書の発明者及び出願人の項

1 補正の内容

種垣甲子郎の住所「愛知県愛知郡豊明町ゆたか  
台18の1」とあるを「豊明市新田町ゆたか台  
18番地の1」と訂正いたします。

1 添附書類の目録

(1) 理由書	1	通
(2) 不在証明書	2	通
(3) 住民票	1	通
(4) 訂正願書		